

葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛*

冯云超 左 淼 曾宪海** 孙 勇 唐 兴 林 鹿**

(厦门大学能源学院 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心 厦门市现代农业生物质高值化技术重点实验室 厦门 361102)

摘 要 5-羟甲基糠醛(HMF)作为一种重要且多用途的生物质基平台化合物,可被转化为多种高附加值化学品,如乙酰丙酸、2,5-二甲基呋喃、2,5-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲醇、 γ -戊内酯、5-氨基乙酰丙酸等,而这些化学品可进一步作为化石燃料替代品、燃料添加剂或作为聚合物单体或医药产品等进行应用。葡萄糖是由纤维素水解大量得到的六碳单糖,由葡萄糖制备 HMF 是生物质资源最大化利用的有效途径之一。本文通过对近几年 HMF 制备方法的概述,分别由催化剂、反应体系两方面进行分类总结葡萄糖基碳水化合物制备 HMF 的研究进展,并对其各个反应过程的催化活性、反应体系稳定性和应用前景进行了总结归纳。随后论述了用于 HMF 制备的多种溶剂体系(诸如单相体系、双相体系、离子液体和低共熔溶剂体系)。最后,结合目前葡萄糖制备 HMF 过程中存在的问题,对未来工作的研究重点进行了展望,以期为相关研究者提供参考。

关键词 5-羟甲基糠醛 葡萄糖 催化剂体系 溶剂体系

中图分类号: O643.3; O622.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2018)02/3-0314-11

Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose*

Yunchao Feng, Miao Zuo, Xianhai Zeng**, Yong Sun, Xing Tang, Lu Lin**

(College of Energy, Fujian Engineering and Research Center of Clean and High-Valued Technologies for Biomass, Xiamen Key Laboratory of High-Valued Conversion Technology of Agricultural Biomass, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract Biomass derived 5-hydroxymethylfurfural(HMF) has emerged as an important and versatile platform compound containing furan, hydroxymethyl and aldehyde groups to realize the goal for production of several high value added products, such as levulinic acid, 2,5-dimethylfuran, 2,5-furan dicarboxylic acid, 2,5-furan dimethanol, γ -valerolactone, 5-aminolevulinic acid, which could be served as biofuels, fuel additives, bulk polymer monomers, chemicals and pharmaceuticals. Moreover, glucose is a bulk six-carbon monosaccharide from cellulose by hydrolyzation, and the preparation of HMF from glucose is one of the most effective and promising routes to maximize the utilization of sustainable biomass resources. In this review, focus is primarily put on the recent advances of systematically characterization on catalysts of HMF production from glucose for its activity, stability and application prospect. Then, the various solvent systems used in HMF production in recent

收稿: 2017 年 10 月 12 日, 收修改稿: 2017 年 11 月 15 日, 网络出版: 2018 年 2 月 12 日

* 国家自然科学基金项目(No. 21506177, 21676223)、福建省发改委重大产业化投资项目(No. 2015489)、厦门大学校长基金(No. 20720160077, 20720160087, 20720170062)、福建省自然科学基金项目(No. 2016J01077, 2015J05034)和福建省高校青年自然基金重点项目(No. JZ160398)资助

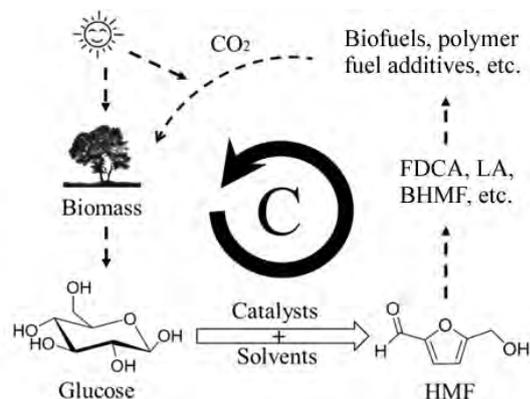
The work was supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21506177, 21676223), the Fujian Provincial Development and Reform Commission, China(No. 2015489), the Fundamental Research Funds for the Central Universities(No. 20720160077, 20720160087, 20720170062), the Natural Science Foundation of Fujian Province of China(No. 2016J01077, 2015J05034), and the Education Department of Fujian Province(No. JZ160398).

** Corresponding author e-mail: xianhai.zeng@xmu.edu.cn (Xianhai Zeng); lulin@xmu.edu.cn (Lu Lin)

http://www.progchem.ac.cn Progress in Chemistry, 2018, 30(2/3): 314~324

years, such as single-phase solvents, biphasic solvents, ionic liquids and deep eutectic solvents, are reviewed and discussed. Finally, the future research directions such as an innovative catalyst, deep eutectic solvents are proposed, which might be helpful for researchers.

Key words 5-hydroxymethylfurfural; glucose; system of catalysts; reaction system of solvents



Contents

- 1 Introduction
- 2 Catalysts
 - 2.1 Homogeneous catalysts
 - 2.2 Heterogeneous catalysts
- 3 Reaction solvents
 - 3.1 Single-phase solvents
 - 3.2 Biphasic solvents
 - 3.3 Ionic liquids
 - 3.4 Deep eutectic solvents
- 4 Conclusion

1 引言

生物质资源是自然界中唯一可再生的有机碳资源,木质纤维素又是生物质资源中最便宜、最丰富的非粮资源^[1-3]。木质纤维素主要由纤维素(40%~50%)、半纤维素(25%~35%)和木质素(15%~20%)三部分组成^[3,4]。纤维素易水解得到葡萄糖^[5]。将含量最多的纤维素水解为葡萄糖再转化为多种高附加值化学品和燃料是生物质资源化与能源化利用的重要方式。

19世纪末,蔗糖和果糖在草酸作用下的水解产物5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)被成功分离^[6,7]。直到20世纪初期, HMF的化学结构才被鉴定^[8]。HMF是一种重要的平台化合物,其分子中同时含有一个呋喃环、一个醛基和一个羟甲基,因此其化学性质比较活泼,可以通过氢化、氧化和缩合等反应来制备各种高附加值化学品衍生物,如乙

酰丙酸(levulinic acid, LA)、2,5-二甲基呋喃(2,5-dimethylfuran, DMF)、2,5-呋喃二甲酸(2,5-furandicarboxylic acid, FDCA)和2,5-呋喃二甲醇(2,5-dihydroxymethylfuran, DHMF)等(图1),可作为化石燃料替代品、燃料添加剂或作为聚合物单体^[9-12]。HMF的制备原料主要是果糖和葡萄糖,以往诸多研究表明^[13-15],以果糖为原料可以高效地制备HMF,相比于果糖,葡萄糖更为廉价,来源更广。因此,由葡萄糖制备HMF被生物炼制领域看好。

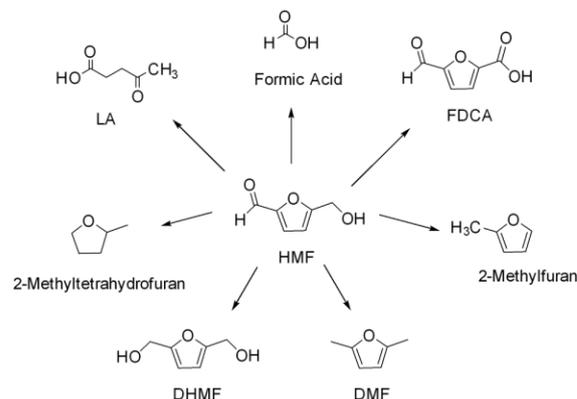


图1 高附加值 HMF 衍生物

Fig. 1 High value-added chemicals derived from HMF

图2为用葡萄糖制备HMF的机理,从葡萄糖制备HMF的催化路径大致可分两种^[16-20],第一种为葡萄糖在Lewis酸、酶或碱的作用下异构成果糖,然后果糖脱去3分子水生成HMF;第二种为葡萄糖直接在Brønsted酸的作用下脱去3分子水生成HMF。此外,在葡萄糖制备HMF的反应过程中往往伴随着

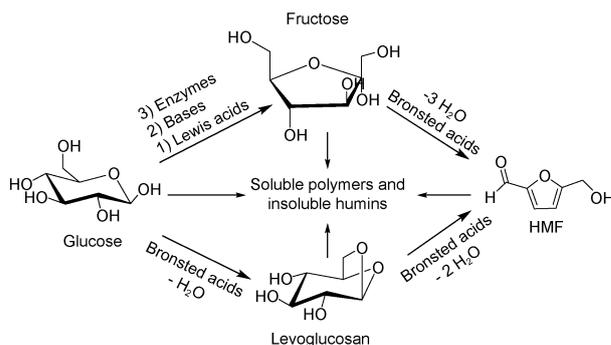


图2 葡萄糖制备 HMF 的机理

Fig. 2 The scheme of the preparation of HMF from glucose

不溶性黑腐物和可溶性聚合物的产生。

HMF 的产率不仅与催化剂的种类有关,还与溶剂体系的选择关系紧密。本文对近年来在不同溶剂体系和催化体系中由葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛的研究做了系统归纳与总结,并对未来的研究方向进行了展望,以期对相关研究工作者提供参考。

2 催化体系

催化剂在葡萄糖转化为 HMF 的过程中起到了至关重要的作用,主要表现在促进葡萄糖的异构化和协助果糖或葡萄糖、内醚糖脱水制备 HMF。目前,由葡萄糖制备 HMF 的催化剂大致可分为均相催化剂和非均相催化剂。此外,无催化剂制备 HMF 的反应体系也有少量报道^[21~24],但产率较低,还有待于进一步研究。

2.1 均相催化剂

均相催化剂由于其催化位点在溶剂中均匀分布的特性,可以充分地混合反应底物进行催化反应,因此一直备受关注^[25]。表 1 总结了若干在均相催化剂下催化葡萄糖制备 HMF 的研究。早期用于葡萄糖转化为 HMF 的均相催化剂包括 Lewis 酸和 Brønsted 酸等酸性催化剂,包括 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sn^{4+} 、 La^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} 等的

表 1 均相催化剂催化葡萄糖制备 HMF

Table 1 Preparation of HMF from glucose by homogeneous catalysts

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature(°C)	Time(min)	HMF yield(%)	ref
1	HCl	$\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{GVL}$	140	60	62.45	26
2	$\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$	170	40	62	27
3	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{B}(\text{OH})_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{THF}$	170	40	52	30
4	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[BMIM]Cl	120	30	90	28
5	CrCl_3	[BMIM]Cl-GDE- H_2O	108	60	64.5	31
6	KH_2PO_4	MIBK/ H_2O	160	120	52.3	29
7	$\text{Hf}(\text{OTf})_4$	$\text{H}_2\text{O}/\text{sec-butyl phenol}$	160	25	60	32

2.2 非均相催化剂

与均相催化剂相比,由于非均相催化剂具备不溶于反应溶剂、易于分离回收以及高催化活性等特点,一直备受研究者的青睐^[33]。非均相催化剂由于具备可调的比表面积和酸性位点,可以实现催化剂表面 Lewis 酸和 Brønsted 酸的比例和酸性强弱的调节,具有十分优良的可控性,能够应用于碳水化合物催化转化过程中。本文将近年来用于催化葡萄糖转化为 HMF 的非均相催化剂大致分为金属氧化物、金属有机骨架化合物(metal organic frameworks, MOFs)、分子筛、强酸性阳离子交换树脂和其他催化剂来进行讨论(表 2)。

可溶性金属盐和盐酸、磷酸、硫酸等无机酸。Li 等^[26]以盐酸为催化剂,以 NaCl 水溶液为反应溶剂,并和 γ -戊内酯(γ -valerolactone, GVL) 有机相组成双相反应体系,在 140 °C 下反应 60 min 得到 62.45% 产率的 HMF 和 18.22% 产率的 LA。Pagan-Torres 等^[27]结合金属氯化盐(AlCl_3 、 SnCl_4 、 VCl_3 、 GaCl_3 、 InCl_3 、 YbCl_3 、 DyCl_3 、 LaCl_3) 和盐酸催化转化葡萄糖,得到 HMF 的最高产率为 62%。在众多金属盐中,铬盐在催化转化葡萄糖时往往能得到较高的 HMF 产率。Eminov 等^[28]以 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,研究了不同的反应溶剂下葡萄糖的催化转化效果,在以离子液体如氯化 1-丁基-3-甲基咪唑氯化([BMIM]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM]HSO₄) 为反应体系的情况下,得到 HMF 的产率高达 90%。以无机酸为催化剂时,存在着设备腐蚀、操作危险等问题。以金属盐为催化剂时,会产生大量腐殖质。Teng 等^[29]以 KH_2PO_4 为催化剂,以甲基异丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)/ H_2O 双相反应体系为溶剂,在 160 °C 下反应 2 h,得到 HMF 的产率为 52.3%。在该实验中, KH_2PO_4 催化剂展现出了优秀的循环利用效果,连续使用 9 次仍保持较高的催化活性。另外,反应完的 KH_2PO_4 溶液可以用作农业磷肥,是一种环境友好、经济的催化剂。

2.2.1 金属氧化物

多孔结构的金属氧化物是在葡萄糖制备 HMF 的过程中应用较为广泛的一类催化剂。以 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 等作为基础催化剂用于葡萄糖制备 HMF 可以取得令人满意的效果。Nasirudeen 等^[34]以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作为催化剂,以 [BMIM]Cl 离子液体为反应溶剂,在 180 °C 下反应 2 h,通过真空蒸馏可以得到 65% 产率的 HMF。该研究还在相同反应条件下对 CrCl_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化葡萄糖转化为 HMF 的催化性能进行了比较,并得出了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 具有更高催化活性的结论。根据图 3 中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型催化剂酸性中心的可能结

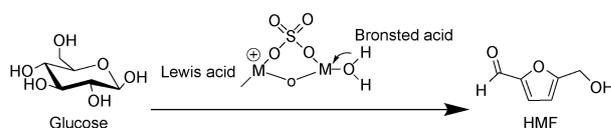
表 2 非均相催化剂催化葡萄糖制备 HMF

Table 2 Preparation of HMF from glucose by heterogeneous catalysts

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature(°C)	Time(h)	HMF yield(%)	ref
1	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	[BMIM]Cl	180	2	65	34
2	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	DMSO	130	4	19.2	35
3	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	DMSO	130	4	47.6	35
4	ZrO ₂ + SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -SiO ₂	H ₂ O/DMSO	140	12	85	37
5	γ-Al ₂ O ₃	H ₂ O/MIBK	175	0.25	52	38
6	LaOCl/Nb ₂ O ₅	HCW	180	3	49	40
7	Nb ₂ O ₅ -γ-Al ₂ O ₃	DMSO	150	4	59	39
8	Nb ₄ W ₄	Water	120	2	18.8	41
9	Nb _{0.2} -WO ₃ + HCl	THF/H ₂ O	120	3	58	42
10	MIL-101(Cr) -SO ₃ H	H ₂ O/GVL	150	3.5	44.9	43
11	PO ₄ /NU	H ₂ O/2-propanol	140	7	64	44
12	PCP(Cr) -SO ₃ H·Cr(III)	H ₂ O/NaCl/TH	180	4	80.7	45
13	PTA-PCP(Cr) -SO ₃ H·Cr(III)	H ₂ O/NaCl/TH	180	4	45.3	45
14	SPFR	GVL/H ₂ O	190	0.5	33	46
15	β-Cyclodextrin-SO ₃ H	DMSO	180	5	47	47
16	Zr-MCM-41	H ₂ O/MIBK	175	4	23	48
17	Al-MCM-41	H ₂ O/MIBK	195	4	36	49
18	Sn-MCM-41	[BMIM]Br	110	4	70	50
19	H-ZSM-5	H ₂ O/NaCl/MIBK	195	0.5	42	51
20	NKC-9 + Al ₂ O ₃	[BMIM]Cl	140	0.33	62.09	52
21	Cr ³⁺ -D001-cc	[BMIM]Cl	110	0.5	61.3	53
22	Amberlyst-15/Cr ³⁺	H ₂ O/TEAB	120	1	70	54
23	AlF ₃ -150	DMSO	140	10	57.3	55
24	Zr-P-Cr	[BMIM]Cl	120	12	43.2	56
25	Sn-Mont	DMSO/THF	160	3	53.3	57
26	[BSO ₃ HMIM][OTf]	DMSO/[BSO ₃ HMIM][OTf]	140	0.83	59.8	58

构表明,虽然 SO₄²⁻ /ZrO₂ 有着可观的催化活性,但其酸度过高,容易引起积碳现象而使催化剂失活,降低其使用寿命。此外, Yan 等^[35] 分别以 SO₄²⁻ /ZrO₂ 和 SO₄²⁻ /ZrO₂-Al₂O₃ 为催化剂,以二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO) 为反应溶剂,在 130 °C 下反应 4 h 后分别得到 19.2% 和 47.6% 产率的 HMF。该实验结果表明,SO₄²⁻ /ZrO₂ 同时含有 Brønsted 和 Lewis 酸性位点,通过负载 Al₂O₃ 后可以增加催化剂适当的碱度,进而有效促进葡萄糖的异构反应。因此,SO₄²⁻ /ZrO₂-Al₂O₃ 复合型催化剂比 SO₄²⁻ /ZrO₂ 具有更高的催化活性。另外有研究^[36] 还指出,添加 Al₂O₃ 会减缓 ZrO₂ 的晶化和晶相转变,从而使催化剂更加稳定。Wang 等^[37] 以 ZrO₂ 和 SO₄²⁻ /TiO₂-SiO₂ 作为混合催化剂,以 H₂O/DMSO 为反应溶剂,在 140 °C 下反应 12 h 后 HMF 的产率高达 85%。虽然该方法得到了较高产率的 HMF,但是其反应时间过长,底物投料量过低,不适合应用于工业化生产。除了 ZrO₂ 基催化剂以外,其他金属氧化物基催化剂也应用到了葡萄糖制备 HMF 的过程

中。García-Sancho 等^[38] 分别使用酸性、中性、碱性的 γ-Al₂O₃ 催化转化葡萄糖制备 HMF,结果表明酸性 γ-Al₂O₃ 表现出了更高的催化活性,得到 HMF 的产率为 52%。Jiao 等^[39] 以 Nb₂O₅-γ-Al₂O₃ 纳米纤维为催化剂,以 DMSO 为反应溶剂,在 150 °C 下反应 4 h,得到 HMF 的最高产率为 59%。值得一提的是,该研究表明由于 Nb₂O₅ 和 γ-Al₂O₃ 间可以形成“桥梁键” Nb—O—Al, Nb₂O₅ 可以很好地分布于 γ-Al₂O₃ 纳米纤维上,因此可以通过控制 Nb₂O₅ 的负载量来协调 Brønsted 和 Lewis 酸的比例,以达到最优的催化效益。

图 3 SO₄²⁻ /M_xO_y 型催化剂酸性中心的可能结构Fig. 3 Proposed structure of acidity site in SO₄²⁻ /M_xO_y catalyst

2.2.2 金属有机骨架化合物

MOFs 是由过渡金属离子与有机配体自由结合而成的一种晶体多孔配位聚合物^[59,60]。近年来通过研究者的不懈努力,MOFs 其在热稳定性、化学稳定性和孔隙率等方面的问题逐渐被克服,MOFs 作为一种新型催化剂在催化领域开始兴起。通常,MOFs 中的次级构筑单元会产生 Lewis 酸性位点,而通过向 MOFs 的多孔结构中引入 Brønsted 酸官能团后,该复合型催化剂可以有效地催化葡萄糖制备 HMF^[60,61]。Herbst 等^[62]以莱瓦希尔框架材料 MIL-101(Cr)-SO₃H 作为催化剂,以四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)/H₂O 为反应溶剂,在 130 °C 反应 24 h 后得到 HMF 的产率为 29%。另外,该研究指出以乙醇作为反应溶剂可以有效地抑制腐殖质的形成,但是 HMF 的产率会大大减少。Su 等^[43]同样以 MIL-101(Cr)-SO₃H 为催化剂,但以 GVL/H₂O 为反应溶剂,在 150 °C 下反应 210 min 可以得到 44.9% 产率的 HMF。该研究认为 MIL-101(Cr)-SO₃H 中的 Cr(III) 位点在催化葡萄糖异构为果糖过程中的催化机理类似于以 CrCl₂ 作为催化剂的反应机理。另外,由于 GVL 作为一种绿色的生物质基有机溶剂,可以作为石油基有机溶剂替代品投入工业化生产中,能够在一定程度上减少污染和环境问题。2013 年, Mondloch 等^[63]制备了一种以 Zr 为基础同时含 Brønsted 酸性位点和 Lewis 酸性位点的金属有机骨架化合物(NU-1000)。随后 Yabushita 等^[44]以磷酸修饰的 NU-1000 (PO₄/NU) 作为催化剂,以 H₂O/2-丙醇为反应溶剂,在 140 °C 下反应 7 h 得到了 64% 产率的 HMF。如图 4 中 PO₄/NU 催化作用下葡萄糖制备 HMF 机理图所示,经过磷酸修饰的 NU-1000 比原催化剂表现出了更高的催化活性,可能原因是磷酸平衡了 NU-1000 中的 Brønsted 和 Lewis 酸,减少了因较强的 Lewis 酸作用而产生的副反应,从而提高 HMF 产率。Chen 等^[45]用磷钨酸(PTA)和磺酸修饰新型多孔配位聚合物 PCPs 后得到复合型催化剂 PCP(Cr)-SO₃H 和 PTA-PCP(Cr)-SO₃H,随后以上述催化剂在反应溶剂 H₂O/NaCl/THF 中催化转化葡萄糖制备 HMF,在 180 °C 下反应 4 h 后,最终得到 HMF 的产率分别为 80.7% 和 45.3%。实验发现 PCP(Cr)-SO₃H 比 PTA-PCP(Cr)-SO₃H 具有更多的 Lewis 酸性位点,进而证明该反应中更多 Lewis 酸性位点有利于葡萄糖转化为 HMF。另外,该研究中所制备的复合型催化剂容易回收且催化活性稳定,具备良好的工业应用前景。

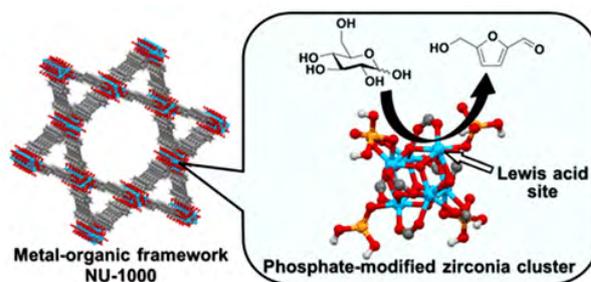


图 4 PO₄/NU 催化作用下葡萄糖制备 HMF^[44]

Fig. 4 The preparation of HMF from glucose catalyzed by PO₄/NU^[44]. Copyright © 2017, American Chemical Society

2.2.3 分子筛

在以往的研究中,用于催化葡萄糖转化为 HMF 的分子筛大多为介孔分子筛和微孔分子筛。Jiménez-Morales 等^[48]通过浸渍法制备了不同焙烧温度的介孔分子筛催化剂 Zr-MCM-41,并以 H₂O/MIBK 为反应溶剂,在 175 °C 下反应 4 h,得到 HMF 的最大产率为 23%。他们^[49]通过溶胶-凝胶法制备了不同 Si/Al 比例的介孔分子筛催化剂 Al-MCM-41,并以 H₂O/MIBK 为反应溶剂,在 195 °C 下反应 4 h,得到 HMF 的最高产率为 36%。Moreno-Recio 等^[51]分别以 Brønsted 酸性微孔分子筛(H-ZSM-5)和 Lewis 酸性微孔分子筛(Cu-和 Fe-ZSM-5)为催化剂,以 H₂O/MIBK 和 H₂O/NaCl/MIBK 为反应溶剂,在 195 °C 下反应 30 min,得到 HMF 的最高产率为 42%。该结果表明 Lewis 酸性微孔分子筛在 H₂O/MIBK 反应体系中的催化活性比 Brønsted 酸性微孔分子筛强,而 Brønsted 酸性微孔分子筛在 H₂O/NaCl/MIBK 反应体系中的催化活性更高。他们认为这可能是 Lewis 酸性微孔分子筛中的铁离子或铜离子与钠离子发生了离子交换使其 Lewis 酸性变小,从而影响了葡萄糖的异构化效果。总的来说,与微孔分子筛相比,介孔分子筛的酸性较弱、水热稳定性较低,所以微孔分子筛的总体催化性能更加优秀。

2.2.4 强酸性阳离子交换树脂

强酸性阳离子交换树脂本质上是一种固体质子酸,相比于液体质子酸,它具备使用方便性、环境友好性和设备低腐蚀性等优点,因此受到国内外催化专家广泛的关注。根据近年来的研究报道,强酸性阳离子交换树脂在催化葡萄糖转化为 HMF 的过程中表现出良好的催化活性。Wang 等^[52]等将大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(NKC-9)和金属氧化物(TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃)作为复合催化剂来催化葡萄

糖制备 HMF, 在 [BMIM]Cl 作为反应溶剂配以微波加热的条件下, 140 °C 温度反应 20 min 后可得到最高产率为 62.09% 的 HMF。在该研究中, 催化剂连续使用 5 次仍可保持较高催化活性, 说明该复合催化剂性质稳定。Liu 等^[53] 用离子交换法将 Cr^{3+} 负载在大孔强酸性树脂(D001-cc) 上得到催化剂 Cr^{3+} -D001-cc, 并以 [BMIM]Cl 为反应溶剂催化转化葡萄糖, 在 110 °C 下反应 30 min, 得到 HMF 的产率为 61.3%。特别指出的是, 该树脂催化剂在循环使用 6 次后仍保持稳定的活性, 但反应完成后 HMF 产品的分离提纯仍然是难以解决的关键问题。在此基础上, Ravasco 等^[54] 以 Amberlyst-15/ Cr^{3+} 为催化剂, 以水/TEAB 为反应溶剂, 在 120 °C 下反应 60 min, 得到 HMF 的产率为 70%。该研究中的催化剂可以稳定循环使用 4 次, 并且可以用 10% 的盐酸恢复其催化活性。另外, 该双相反应体系中得到的 HMF 产物可以用乙酸乙酯萃取并提纯。

2.2.5 其他催化剂

除了上述几种类型的催化剂之外, 还有其他种类的非均相催化剂被用于催化葡萄糖脱水制备 HMF 的研究中。Lu 等^[55] 使用溶胶-凝胶法制备了同时含有 Brønsted 和 Lewis 酸性位点的羟基化 AlF_3 , 并在不同温度下焙烧得到催化剂 AlF_3 -150、 AlF_3 -250 和 AlF_3 -350。研究结果表明, 以葡萄糖为反应原料, 分别使用上述催化剂在以 DMSO 为反应溶剂和 140 °C 条件下反应 10 h, 得到 HMF 的最高产率为 57.3%。此外, 反应后的催化剂可用双氧水处理回收使用。Liu 等^[56] 将 Cr^{3+} 插入介孔磷酸铝中制备出非均相催化剂 Zr-P-Cr, 并用该催化剂催化葡萄糖转化为 HMF。该研究以 [BMIM]Cl 为反应溶剂, 在 120 °C 下反应 12 h, 得到 HMF 的产率为 43.2%。同时, 负载 Cr^{3+} 的介孔磷酸铝在反应过程中活性稳定并易于回收利用。

3 溶剂体系

在葡萄糖转化为 HMF 的过程中, 除了催化剂的决定性因素之外, 反应溶剂体系同样对最终产品得率起到了至关重要的影响。良好的反应溶剂能够在一定程度上提高反应底物的投料量, 以及增加 HMF 的产率。为了研究不同溶剂体系对 HMF 最终制备结果的影响, 本文将近年来葡萄糖催化转化制备 HMF 研究报道中应用到的溶剂体系分为四类进行概述讨论, 即: 单相溶剂体系、双相溶剂体系、离子液体体系(ionic liquid, ILs) 和低共熔溶剂体系(deep

eutectic solvents, DES)。

3.1 单相溶剂体系

目前常用的单相溶剂体系主要分为水体系、有机溶剂体系和水-有机溶剂混合体系三大类, 表 3 中总结了部分水体系、有机溶剂体系和水-有机溶剂混合体系中以葡萄糖为原料制备 HMF 的报道。众所周知, 水因其廉价易得和绿色环保而被认为是一种最理想的反应溶剂, 但在以水作为溶剂体系制备 HMF 时, HMF 转化率和产率普遍偏低。例如, Guo 等^[41] 以水为溶剂, 以 Nb_4W_4 为催化剂, 在 120 °C 下反应 2 h, 得到 36% 的 HMF 转化率和 18.8% 的 HMF 产率, 同时, 检测到有大量的甘露糖生成。他们通过控制催化剂中 Brønsted 酸和 Lewis 酸的比例发现, Brønsted 酸有利于葡萄糖向甘露糖转化, 而 Lewis 酸有利于葡萄糖向果糖转化。Martínez 等^[40] 以热压缩水(hot compressed water, HCW) 作为反应溶剂, 在酸碱双功能催化剂 $\text{LaOCl}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的作用下催化葡萄糖制备 HMF, 在 180 °C 下反应 3 h, 得到 49% 的 HMF 产率。此外, 据 Kruse 等^[64] 的报道, HCW 会产生较高浓度的 H^+ 和 OH^- , 可能有利于葡萄糖异构为果糖和果糖脱水制备 HMF。有报道^[65-67] 称, 有机溶剂如 DMSO、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和甲基吡咯烷酮等可以通过抑制副反应来提高 HMF 的产率和选择性。例如, Thombal 等^[47] 以 DMSO 为反应溶剂, 以 β -cyclodextrin- SO_3H 为催化剂, 在 180 °C 下反应 5 h, 得到 HMF 的最大产率为 47%, 同时 HMF 的选择性高达 99%。此外, Wang 等^[57] 将 DMSO 和 THF 混合作为反应溶剂, 以 Sn-Mont 为催化剂, 在 160 °C 下反应 3 h, 得到 HMF 的产率为 53.3%。该研究表明, 在葡萄糖制备 HMF 时, 采用 THF/DMSO 混合溶剂比采用 DMSO 可以得到更高的 HMF 产率。Su 等^[43] 以 MIL-101(Cr)- SO_3H 为催化剂, 分别以 GVL 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{GVL}$ 为反应溶剂, 在 150 °C 下反应 2 h, 分别得到 26.2% 和 39.75% 的 HMF 产率。在该研究中, 在 GVL 反应溶剂中添加适量的水可以增加葡萄糖在反应溶剂中的溶解度, 从而增加 HMF 的产率。总体上讲, 水溶剂体系中制备 HMF 的产率偏低, 且产物容易发生进一步水解而生成乙酰丙酸和甲酸^[68, 69]; 有机溶剂和水-有机溶剂混合溶剂体系 HMF 产率适中, 且由于有机溶剂的普遍高沸点, 使得 HMF 的分离提纯困难并需消耗大量的能量。因此, 在今后单相溶剂体系制备 HMF 的研究中, 探索一种新型、合适且高效经济的 HMF 分离提纯方法显得尤为重要。

表3 单相反应溶剂体系中葡萄糖制备 HMF

Table 3 Preparation of HMF from glucose in single-phase solvents

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature(°C)	Time(h)	HMF yield(%)	ref
1	Nb ₄ W ₄	Water	120	2	18.8	41
2	AlCl ₃ + HCl	H ₂ O/NaCl	170	0.67	62	27
3	LaOCl/Nb ₂ O ₅	HCW	180	3	49	40
4	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	DMSO	130	4	19.2	35
5	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	DMSO	130	4	47.6	35
6	Nb ₂ O ₅ -γ-Al ₂ O ₃	DMSO	150	4	59	39
7	β-Cyclodextrin-SO ₃ H	DMSO	180	5	47	47
8	AlF ₃ -50	DMSO	140	10	57.3	55
9	MIL-101(Cr) -SO ₃ H	GVL	150	2	26.2	43
10	Sn-Mont	DMSO /THF	160	3	53.3	57
11	ZrO ₂ + SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -SiO ₂	H ₂ O/DMSO	140	12	85	37
12	MIL-101(Cr) -SO ₃ H	H ₂ O/GVL	150	2	39.75	43
13	MIL-101(Cr) -SO ₃ H	H ₂ O/GVL	150	3.5	44.9	43
14	SPFR	H ₂ O/GVL	190	0.5	33	46

3.2 双相溶剂体系

相比于单相体系,双相体系中的 HMF 更容易分离提纯。所以,在近年葡萄糖制备 HMF 的所有溶剂体系中,双相溶剂体系应用更为广泛。HMF 目前用于葡萄糖制备 HMF 的双相反应溶剂大多以水溶液或无机盐水溶液作为反应相,以有机溶剂作为萃取相。反应相中的 HMF 生成后,会立即转移到有机相(图 5)。因此,反应相中的 HMF 浓度一直维持在较低水平,从而减少副反应的产生并增加 HMF 的产率^[70]。表 4 总结了若干在双相溶剂体系中以葡萄糖为原料制备 HMF 的报道。在双相溶剂体系中,萃取相和反应相中 HMF 的浓度之比可以表示为 HMF 的分配系数, HMF 的分配系数对整个体系的催化效果起着重要作用, HMF 较高的分配系数有利于 HMF 的萃取和增加 HMF 的选择性。除了萃取溶剂之外,部分无机盐,如 NaCl,也可以增加 HMF 在萃取相中的分配系数。2009 年, Dumesic 等^[71]分别研究了 HMF 在 H₂O/有机溶剂双相体系和 H₂O/NaCl/有机溶剂双相体系中的分配系数,从该实验可以得出结论, HMF 在不同的 H₂O/有机溶剂双相体系的分配系数相差不大,而在 H₂O/NaCl/有机溶剂中的分配系数与溶剂的性质有关,同时, NaCl 的存在显著地增加了 HMF 的分配系数。Xu 等^[30]以 AlCl₃·6H₂O 和 B(OH)₃ 为催化剂,以不同的无机盐水溶液-THF 为反应溶剂,在 170 °C 下反应 4 h 得到 HMF 的最高产率为 52%。该研究发现,无机盐特别是 NaCl,可以增加 HMF 的分配系数,从而可以有效减少 HMF 在水反应相中的副反应并增加 HMF 产率。此外,有文献报道^[72]卤离子能通过亲核加成和消除作用来

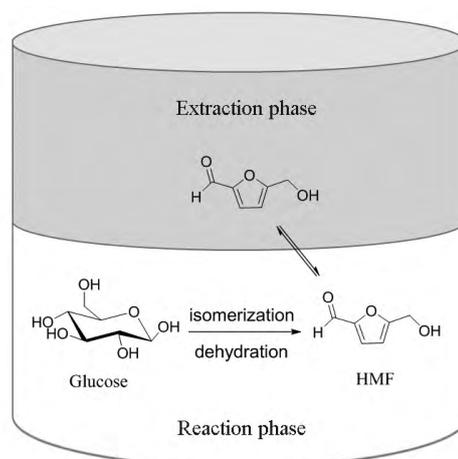


图5 双相反应体系中葡萄糖制备 HMF 示意图

Fig. 5 The schematic diagram of HMF production from glucose in biphasic solvent

增加 HMF 的产率(图 6)。

除了常见的双相溶剂体系, Zhou 等^[31]研发了一种 [BMIM]Cl-乙二醇二甲醚(glycol dimethyl ether, GDE)-水三元两相反应溶剂体系用于催化葡萄糖制备 HMF,其中, [BMIM]Cl 和水作为反应相, GDE 作为萃取相。他们以此为溶剂,以 CrCl₃ 为催化剂,在 108 °C 下反应 60 min,得到 HMF 的产率为 64.5%。实验表明, GDE 作为氢键受体,对 HMF 展现出了良好的萃取能力,同时 GDE 微溶于反应相,降低了 [BMIM]Cl 在反应中的黏度,增加了导热效率;除此之外,该研究还提出在反应相中添加适当的水,不仅可以促进 HMF 的萃取效率,还可以进一步降低 [BMIM]Cl 和葡萄糖混合物的黏度。

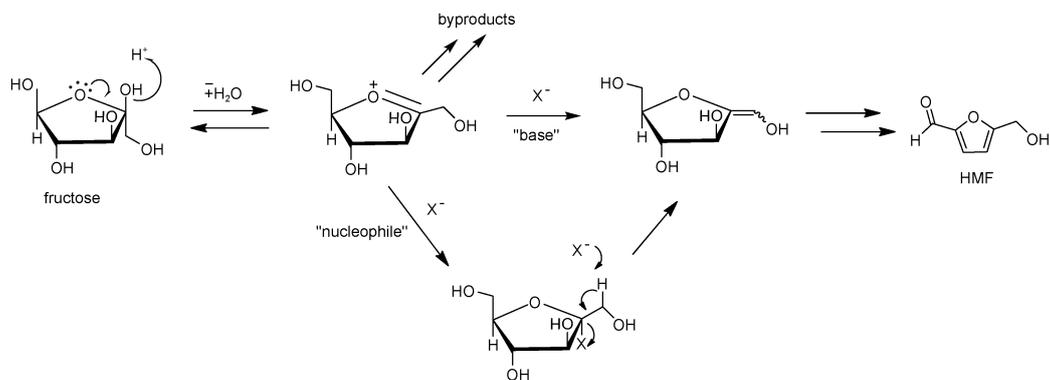
图 6 卤离子在果糖转化为 HMF 时的可能作用机理^[72]

Fig. 6 Proposed mechanism for the participation of halide in the conversion of fructose into HMF^[72]. Copyright © 2009 American Chemical Society

表 4 双相反应溶剂体系中葡萄糖制备 HMF

Table 4 Preparation of HMF from glucose in biphasic reaction systems

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature(°C)	Time(min)	HMF yield(%)	ref
1	KH ₂ PO ₄	H ₂ O/MIBK	160	120	52.3	29
2	Hf(OTf) ₄	H ₂ O/ <i>sec</i> -butyl phenol	160	25	60	32
3	γ-Al ₂ O ₃	H ₂ O/MIBK	175	15	52	38
4	Nb _{0.2} -WO ₃ + HCl	H ₂ O/THF	120	180	58	42
5	PO ₄ /NU	H ₂ O/2-propanol	140	420	64	44
6	Zr-MCM-41	H ₂ O/MIBK	175	240	23	48
7	Al-MCM-41	H ₂ O/MIBK	195	240	36	49
8	Amberlyst-15/Cr ³⁺	H ₂ O/TEAB	120	60	70	54
9	HCl	H ₂ O/NaCl/GVL	140	60	62.45	26
10	AlCl ₃ ·6H ₂ O + B(OH) ₃	H ₂ O/NaCl/THF	170	40	52	30
11	PCP(Cr)-SO ₃ H·Cr(III)	H ₂ O/NaCl/THF	180	240	80.7	45
12	PTA-PCP(Cr)-SO ₃ H·Cr(III)	H ₂ O/NaCl/THF	180	240	45.3	45
13	H-ZSM-5	H ₂ O/NaCl/MIBK	195	30	42	51
14	CrCl ₃	[BMIM]Cl/GDE/H ₂ O	108	60	64.5	31

3.3 离子液体体系

ILs 是一种低温(<100 °C) 下由离子组成的液态盐, 由于离子液体具有低挥发性、低熔点、低毒性、热稳定性强、可调性强、溶解能力强等优良的物理化学性质, 近年来被广泛地应用在 HMF 的制备研究中^[73-75]。表 5 中总结了近年来部分在离子液体体系中以葡萄糖为原料制备 HMF 的研究成果。2007 年 Zhao 等^[76] 在 *Science* 上报导了以金属氯化物/离子液体催化体系催化葡萄糖制备 HMF, 得到 HMF 的产率高达 70%。同时, 该研究还证明了由葡萄糖制备 HMF 时, 铬基催化剂在离子液体中具有良好的催化活性。2009 年, Li 等^[77] 以 CrCl₃ 为催化剂, 以 [BMIM]Cl 为反应溶剂, 采用微波辅助加热, 在 400 W 下反应 1 min, HMF 产率高达 91%。同时他们在相同的催化剂和溶剂体系下采用油浴加热, 在 100 °C 下反应 60 min, HMF 产率仅为 17%。该结果表明, 在离子液体中使用微波加热有利于增加 HMF 的产率。2014 年, 据 D'Anna 等^[78] 报道, 在离子液体

中采用水浴式超声可以增加 HMF 的选择性。2017 年, Sarwono 等^[21] 以 CrCl₃/[BMIM]Cl 催化体系催化葡萄糖制备 HMF, 在 500 W 下探针式超声 10 min, 得到 HMF 的最高产率为 42%。该研究还表明, 超声加热方式可以明显缩短反应时间, 同时探针式超声的加热效果要优于水浴式超声加热。除了常用的金属氯化物催化剂特别是铬基催化剂之外, 分子筛催化剂、金属氧化物在离子液体反应体系中也展现出了优秀的催化活性。例如, Xu 等^[50] 以葡萄糖为原料, 以 Sn-MCM-41 为催化剂, 以 [BMIM]Br 为反应溶剂, 在 110 °C 下反应 4 h, 得到 HMF 的产率为 70%。此外, 部分酸性离子液体, 不仅可以用作反应溶剂, 自身还起到了催化剂的作用。Guo 等^[58] 以葡萄糖为原料, 以 [BSO₃HMIM][OTf] 为催化剂和反应溶剂, 并加入 DMSO 抑制副反应来增加 HMF 的产率和选择性, 在 140 °C 下反应 50 min, 得到 HMF 的产率为 59.8%。虽然目前离子液体作为反应溶剂还存在沸点高、价格昂贵、难回收利用等一系

表 5 离子液体反应体系中葡萄糖制备 HMF

Table 5 Preparation of HMF from glucose in ILs

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature(°C)	Time(min)	HMF yield(%)	ref
1	CrCl ₃ ·6H ₂ O	[BMIM]Cl	120	30	90	28
2	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	[BMIM]Cl	180	120	65	34
3	Sn-MCM-41	[BMIM]Br	110	240	70	50
4	NKC-9 + Al ₂ O ₃	[BMIM]Cl	140	20	62.09	52
5	Cr ³⁺ -D001-ec	[BMIM]Cl	110	30	61.3	53
6	Zr-P-Cr	[BMIM]Cl	120	720	43.2	56
7	[BSO ₃ HMIM][OTF]	DMSO/[BSO ₃ HMIM][OTF]	140	50	59.8	58

列问题,但在离子液体溶剂体系中可以得到较高的 HMF 产率。因此,研发一种低沸点、廉价、可回收的离子液体是一个值得深入探讨的课题。

3.4 低共熔溶剂体系

DES 是由氢键供体(如羧酸、多元醇)和氢键受体(如胆碱盐)组成的低共熔混合溶剂,其凝固点显著低于各个组分纯物质的熔点。DES 的物理化学性质与离子液体相似,相较于大多数离子液体,DES 毒性更低、价格更为廉价且具备环境相容和生物可降解等优点,被认为是一种新型绿色溶剂^[79,80]。因此,DES 被逐渐应用到碳水化合物转化合成中。表 6 总结了若干在 DES 溶剂体系中以葡萄糖为原料制备 HMF 的研究。为开发可代替 Cr-离子液体的溶剂体系,Matsumiya 等^[81]以廉价的柠檬酸二氢胆碱(choline dihydrogen citrate, ChDC)和乙醇酸(glycolic acid, GA)组成 DES 反应体系,并加入水作为助溶剂,以 B(OH)₃ 为催化剂,在 150 °C 下反应 4 h,得到 HMF 的产率约为 60%。同样,氯化胆碱(choline chloride, ChCl)作为一种便宜、无毒的胆碱盐,近年被逐渐应用于葡萄糖制备 HMF 的研究中。基于 DES 反应体系的 DES-有机溶剂反应体系是一种特殊的双相体系,ChCl 与葡萄糖形成 DES 体系作为反应相,而有机溶剂作为萃取相。Zuo 等^[82]以低共熔溶剂(DES)-乙腈(MeCN)双相溶剂体系催化葡萄糖脱水制备 HMF,该研究以葡萄糖和 ChCl 形成 DES 体系作为反应相,MeCN 作为萃取相,以 CrCl₃

为催化剂,在 150 °C 下反应 30 min,得到 HMF 的产率为 60.3%。实验结果表明,DES/MeCN 双相溶剂体系具有良好稳定的循环利用性能,在萃取分离 HMF 后,原反应中的 ChCl 可以直接用于下次循环反应。此外,ChCl 和 MeCN 廉价易得,用于葡萄糖及其他碳水化合物制备 HMF 有较高的工业化应用价值。

Liu 等^[83]在 AlCl₃/ChCl-葡萄糖/MIBK 催化体系中加入水形成 AlCl₃/ChCl-H₂O/MIBK 催化体系催化葡萄糖制备 HMF,在 150 °C 下反应 15 min,得到 70% 的 HMF 产率,在该研究中,加入部分水可以减小 ChCl 与葡萄糖之间的相互作用,增加了葡萄糖的反应活性,且 ChCl 与果糖之间的相互作用强于葡萄糖,所以 ChCl 有利于葡萄糖异构为果糖。此外,该研究还表明,一定浓度的 ChCl 可以提高 HMF 的选择性,但高浓度的 ChCl 与 HMF 会产生较强的分子间相互作用,使 HMF 的分配系数降低。

通过以上研究总结可以看出,虽然在 DES 反应体系中能够得到较高产率的 HMF,但该体系中的催化剂难以回收利用,而可以回收利用的非均相催化剂则可能影响 HMF 的制备效率。Yang 等^[85]将各种氯离子金属盐负载在 SiO₂ 上,以 ChCl-葡萄糖/MIBK 为反应溶剂,在 100 °C 下反应 24 h,得到 HMF 的最大产率为 38%。该研究中,虽然催化剂可以回收并重复利用,但 HMF 产率偏低且反应时间过长,不适合大规模制备生成。鉴于目前国内外将 DES

表 6 DES 体系中葡萄糖制备 HMF

Table 6 Preparation of HMF from glucose in DESs

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature(°C)	Time(h)	HMF yield(%)	ref
1	B(OH) ₃	ChDC-GA/H ₂ O	150	4	60	81
2	CrCl ₂	ChCl-Glucose	110	0.5	45	84
3	AlCl ₃	ChCl-Glucose/H ₂ O/MIBK	150	0.25	70	83
4	CrCl ₃	ChCl-Glucose/MeCN	150	0.5	60.3	82
5	AlCl ₃ @SiO ₂	ChCl-Glucose/MIBK	100	24	38	85
6	CrCl ₃ @SiO ₂	ChCl-Glucose/MIBK	100	24	38	85

体系应用于葡萄糖制备 HMF 尚处于起步阶段,在未来研发一种高活性且易回收的催化剂应用于 DES 体系制备 HMF 将充满无限可能。

3 结论

以葡萄糖为原料制备平台化合物 HMF 是生物质资源有效利用的途径之一。近年来,多种新型催化剂和反应体系如金属有机骨架化合物、微波反应体系、超声技术和低共熔溶剂等逐步应用于碳水化合物制备 HMF 的研究中,并取得了优异的成果。然而尽管研究力度不断加大,目前以葡萄糖制备 HMF 的规模化生产仍然存在着许多瓶颈制约,如反应条件苛刻、反应过程难以控制、产物产率较低等。

为了实现葡萄糖基碳水化合物高效经济地转化为 HMF 的目标,在今后的研究中建议从以下几方面进行突破:(1)继续开发环境友好、经济廉价和催化活性高的新型绿色催化剂。(2)探索绿色可再生的溶剂体系,如 DES 溶剂体系和生物质基有机溶剂体系等。(3)采用多级反应,最大化利用反应体系中的各个组分。如有机相萃取 HMF 后直接进行加氢制备其他高附加值衍生物。

参考文献

- [1] Corma A, Iborra S, Velty A. *Chem. Rev.*, 2007, 107(6): 2411.
- [2] Huber G W, Iborra S, Corma A. *Chem. Rev.*, 2006, 106(9): 4044.
- [3] Li C Z, Zhao X C, Wang A Q, Huber G W, Zhang T. *Chem. Rev.*, 2015, 115(21): 11559.
- [4] Alonso D M, Bond J Q, Dumesic J A. *Green Chem.*, 2010, 12(9): 1493.
- [5] Wang J J, Xi J X, Wang Y Q. *Green Chem.*, 2015, 17(2): 737.
- [6] Kiermayer J. *Chem. Ztg*, 1895, 19: 1003.
- [7] Düll G. *Chem. Ztg*, 1895, 19: 216.
- [8] Van Enenstein W, Blanksma J. *Chem. Weeklad*, 1909, 6: 717.
- [9] Mascal M, Nikitin E B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(41): 7924.
- [10] De S, Dutta S, Saha B. *ChemSusChem*, 2012, 5(9): 1826.
- [11] Roman-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, Dumesic J A. *Nature*, 2007, 447(7147): 982.
- [12] Rosatella A A, Simeonov S P, Frade R F, Afonso C A. *Green Chem.*, 2011, 13(4): 754.
- [13] Ståhlberg T, Fu W J, Woodley J M, Riisager A. *ChemSusChem*, 2011, 4(4): 451.
- [14] Wang H L, Kong Q Q, Wang Y X, Deng T S, Chen C M, Hou X L, Zhu Y L. *ChemCatChem*, 2014, 6(3): 728.
- [15] Hu Z, Liu B, Zhang Z H, Chen L Q. *Ind. Crops Prod.*, 2013, 50: 264.
- [16] Yang Y, Hu C W, Abu-Omar M M. *Green Chem.*, 2012, 14(2): 509.
- [17] Choudhary V, Mushrif S H, Ho C, Anderko A, Nikolakis V, Marinkovic N S, Frenkel A I, Sandler S I, Vlachos D G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(10): 3997.
- [18] Loerbroks C, van Rijn J, Ruby M P, Tong Q, Schüth F, Thiel W. *Chem. -Eur. J.*, 2014, 20(38): 12298.
- [19] Bhaumik P, Dhepe P L. *Catal. Rev.*, 2016, 58(1): 36.
- [20] Yang Y, Hu C W, Abu-Omar M M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, 376: 98.
- [21] Sarwono A, Man Z, Muhammad N, Khan A S, Hamzah W S W, Rahim A H A, Ullah Z, Wilfred C D. *Ultrason. Sonochem.*, 2017, 37: 310.
- [22] Aida T M, Sato Y, Watanabe M, Tajima K, Nonaka T, Hattori H, Arai K. *J. Supercrit. Fluids*, 2007, 40(3): 381.
- [23] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, Smith R L. *Catal. Commun.*, 2008, 9(13): 2244.
- [24] Qi J, Lv X Y. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2008, 16(6): 890.
- [25] Cole-Hamilton D J. *Science*, 2003, 299(5613): 1702.
- [26] Li M H, Li W Z, Lu Y J, Jameel H, Chang H M, Ma L L. *RSC Adv.*, 2017, 7(24): 14330.
- [27] Pagan-Torres Y J, Wang T F, Gallo J M R, Shanks B H, Dumesic J A. *ACS Catal.*, 2012, 2(6): 930.
- [28] Eminov S, Brandt A, Wilton-Ely J D, Hallett J P. *PLoS One*, 2016, 11(10): e0163835.
- [29] Teng J J, Ma H, Wang F R, Wang L F, Li X H. *Bioresources*, 2016, 11(1): 2152.
- [30] Xu Z L, Wang X Y, Shen M Y, Du C H. *Chem. Pap.*, 2016, 70(12): 1649.
- [31] Zhou J X, Xia Z, Huang T Y, Yan P F, Xu W J, Xu Z W, Wang J J, Zhang Z C. *Green Chem.*, 2015, 17(8): 4206.
- [32] Li J J, Ma Y B, Wang L, Song Z, Li H P, Wang T F, Li H Y, Eli W. *Catalysts*, 2015, 6(1): 1.
- [33] Di Serio M, Tesser R, Lu P M, Santacesaria E. *Energy Fuels*, 2007, 22(1): 207.
- [34] Nasirudeen M B, Hailes H C, Evans J R G. *Curr. Org. Synth.*, 2017, 14(4): 596.
- [35] Yan H P, Yang Y, Tong D M, Xiang X, Hu C W. *Catal. Commun.*, 2009, 10(11): 1558.
- [36] 于世涛(Yu S T), 刘福胜(Liu F S). *固体酸与精细化工(Solid Acid and Fine Chemical Industry)*, 北京: 化学工业出版社(Beijing: Chemical Industry Press), 2006. 23.
- [37] Wang Y P, Liu Y H, Yang L, Ruan R, Wen P W, Wan Y Q. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2016, 46(2): 177.
- [38] García-Sancho C, Fúnez-Núñez I, Moreno-Tost R, Santamaría-González J, Pérez-Inestrosa E, Fierro J L G, Maireles-Torres P. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2017, 206: 617.
- [39] Jiao H F, Zhao X L, Lv C X, Wang Y J, Yang D J, Li Z H, Yao X D. *Sci. Rep.*, 2016, 6.
- [40] Martínez J J, Silva D F, Aguilera E X, Rojas H A, Brijaldo M

- H, Passos F B, Romanelli G P. *Catal. Lett.*, 2017, 147(7): 1765.
- [41] Guo J, Zhu S H, Cen Y L, Qin Z F, Wang J G, Fan W B. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2017, 200: 611.
- [42] Yue C C, Li G N, Pidko E A, Wiesfeld J J, Rigutto M, Hensen E J. *ChemSusChem*, 2016, 9(17): 2421.
- [43] Su Y, Chang G G, Zhang Z G, Xing H B, Su B G, Yang Q W, Ren Q L, Yang Y W, Bao Z B. *AIChE J.*, 2016, 62(12): 4403.
- [44] Yabushita M, Li P, Islamoglu T, Kobayashi H, Fukuoka A, Farha O K, Katz A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, 56(25): 7141.
- [45] Chen D W, Liang F B, Feng D X, Xian M, Zhang H B, Liu H Z, Du F L. *Chem. Eng. J.*, 2016, 300: 177.
- [46] Li W Z, Zhang T W, Xin H S, Su M X, Ma L L, Jameel H, Chang H M, Pei G. *RSC Adv.*, 2017, 7(44): 27682.
- [47] Thombal R S, Jadhav V H. *Appl. Catal. A*, 2015, 499: 213.
- [48] Jiménez-Morales I, Santamaría-González J, Jiménez-López A, Maireles-Torres P. *Fuel*, 2014, 118: 265.
- [49] Jiménez-Morales I, Moreno-Recio M, Santamaría-González J, Maireles-Torres P, Jimenez-Lopez A. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2015, 164: 70.
- [50] Xu Q, Zhu Z, Tian Y K, Deng J, Shi J, Fu Y. *Bioresources*, 2013, 9(1): 303.
- [51] Moreno-Recio M, Santamaría-González J, Maireles-Torres P. *Chem. Eng. J.*, 2016, 303: 22.
- [52] Wang P, Ren L H, Lu Q Y, Huang Y B. *Chem. Eng. Commun.*, 2016, 203(11): 1507.
- [53] Liu H, Wang H W, Li Y, Yang W, Song C H, Li H M, Zhu W S, Jiang W. *RSC Adv.*, 2015, 5(12): 9290.
- [54] Ravasco J M J M, Coelho J A S, Simeonov S P, Afonso C A M. *RSC Adv.*, 2017, 7(13): 7555.
- [55] Lu Y M, Li H, He J, Liu Y X, Wu Z B, Hu D Y, Yang S. *RSC Adv.*, 2016, 6(16): 12782.
- [56] Liu B, Ba C, Jin M M, Zhang Z H. *Ind. Crops Prod.*, 2015, 76: 781.
- [57] Wang J J, Ren J W, Liu X H, Xi J X, Xia Q N, Zu Y H, Lu G Z, Wang Y Q. *Green Chem.*, 2012, 14(9): 2506.
- [58] Guo X Q, Zhu C H, Guo F. *Bioresources*, 2016, 11(1): 2457.
- [59] Gascon J, Corma A, Kapteijn F, Llabrés i Xamena F X. *ACS Catal.*, 2013, 4(2): 361.
- [60] Lee J, Farha O K, Roberts J, Scheidt K A, Nguyen S T, Hupp J T. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38(5): 1450.
- [61] Valvekens P, Vermoortele F, De Vos D. *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3(6): 1435.
- [62] Herbst A, Janiak C. *New J. Chem.*, 2016, 40(9): 7958.
- [63] Mondloch J E, Bury W, Fairen-Jimenez D, Kwon S, DeMarco E J, Weston M H, Sarjeant A A, Nguyen S T, Stair P C, Snurr R Q, Farha O K, Hupp J T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(28): 10294.
- [64] Kruse A, Dinjus E. *J. Supercrit. Fluids*, 2007, 39(3): 362.
- [65] Shuai L, Luterbacher J. *ChemSusChem*, 2016, 9(2): 133.
- [66] Kimura H, Nakahara M, Matubayasi N. *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115(48): 14013.
- [67] Vasudevan V, Mushrif S H. *RSC Adv.*, 2015, 5(27): 20756.
- [68] Sun J K, Yuan X D, Shen Y, Yi Y X, Wang B, Xu F, Sun R C. *Ind. Crops Prod.*, 2015, 70: 266.
- [69] Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2006, 84(5): 339.
- [70] Gürbüz E I, Wettstein D S G, Dumesic P J A. *ChemSusChem*, 2012, 5(2): 383.
- [71] Román-Leshkov Y, Dumesic J A. *Top. Catal.*, 2009, 52(3): 297.
- [72] Binder J B, Raines R T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(5): 1979.
- [73] Wasserscheid P, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(21): 3772.
- [74] Rogers R D, Seddon K R. *Science*, 2003, 302(5646): 792.
- [75] 胡磊 (Hu L), 孙勇 (Sun Y), 林鹿 (Lin L). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2012, 24(4): 483.
- [76] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, Zhang Z C. *Science*, 2007, 316(5831): 1597.
- [77] Li C Z, Zhang Z H, Zhao Z B K. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50(38): 5403.
- [78] D'Anna F, Marullo S, Vitale P, Rizzo C, Meo P L, Noto R. *Appl. Catal. A*, 2014, 482(28): 287.
- [79] Tang X, Zuo M, Li Z, Liu H, Xiong C X, Zeng X H, Sun Y, Hu L, Liu S J, Lei T Z, Lin L. *ChemSusChem*, 2017, 10(13): 2696.
- [80] Paiva A, Craveiro R, Aroso I, Martins M, Reis R L, Duarte A R C. *ACS Sustain Chem. Eng.*, 2014, 2(5): 1063.
- [81] Matsumiya H, Hara T. *Biomass Bioenerg.*, 2015, 72: 227.
- [82] Zuo M, Le K, Li Z, Jiang Y T, Zeng X H, Tang X, Sun Y, Lin L. *Ind. Crops Prod.*, 2017, 99: 1.
- [83] Liu F, Audemar M, Vigier K D O, Cartigny D, Clacens J M, Gomes M F C, Pádua A A, De Campo F, Jérôme F. *Green Chem.*, 2013, 15(11): 3205.
- [84] Ilgen F, Ott D, Kralisch D, Reil C, Palmberger A, König B. *Green Chem.*, 2009, 11(12): 1948.
- [85] Yang J, De Oliveira Vigier K, Gu Y L, Jerome F. *ChemSusChem*, 2015, 8(2): 269.